

Механизм гомогенизации мартенситного состояния кристаллов с эффектом памяти формы

© Г.А. Малыгин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: malygin.ga@pop.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 20 февраля 2002 г.)

В рамках термодинамического подхода и теории размытых мартенситных переходов теоретически обсуждается механизм гомогенизации мартенситного состояния кристаллов с эффектом памяти формы под действием приложенного к кристаллу механического напряжения. Рассмотрена гомогенизация мартенситного состояния при наличии в кристалле двух вариантов мартенсита, отличающихся всеми своими параметрами (температурой и теплотой превращения, величиной спонтанных деформаций), а также случай существования многих вариантов мартенсита, отличающихся друг от друга ориентацией габитусных плоскостей.

Как показывают эксперименты, в кристаллах с эффектом памяти формы (ЭПФ) в процессе мартенситного превращения возникает несколько вариантов мартенсита [1,2]. Различные мартенситы могут обладать одинаковой кристаллической решеткой и отличаться лишь ориентацией габитусных плоскостей, но могут иметь и разные кристаллографические структуры. Такая мультивариантность имеет место, если мартенситное превращение инициировано изменением температуры. Вследствие изотропного характера действующих при этом термодинамических сил в кристалле обычно формируется система самоаккомодированных (сдвойникованных) мартенситных прослоек.

Приложение к кристаллу внешнего механического напряжения или возникновение внутренних напряжений снимает изотропию и ликвидирует мультивариантность и самоаккомодацию мартенситного состояния. В результате при достаточной величине напряжений наступает полная или частичная гомогенизация мартенситного состояния вследствие „вымораживания“ неблагоприятно ориентированных относительно действующей механической силы мартенситов [1,2]. Качественная картина этого явления в настоящее время понятна. Что касается количественной стороны, то физический механизм гомогенизации остается пока еще малоисследованным.

В настоящей работе механизм гомогенизации проанализирован с помощью развитой недавно феноменологической теории размытых мартенситных переходов (РМП) [3,4], базирующейся на термодинамическом подходе к фазовым переходам первого рода, к которым относятся мартенситные превращения в сплавах с ЭПФ. Теория описывает фазовое равновесие в кристалле в зависимости от температуры и действующих на кристалл различных, в том числе и механических, сил.

В [3,4] теория была разработана для описания фазового равновесия при существовании фактически одного варианта мартенсита в кристалле. В разделе 1 настоящей работы в рамках теории РМП рассмотрены фазовое равновесие в кристалле и гомогенизация мартенситного состояния кристалла при наличии в нем двух вариантов

мартенсита. В разделе 2 аналогичное рассмотрение проведено для большого, но конечного числа вариантов мартенсита.

1. Два варианта мартенсита

Согласно термодинамическому подходу, фазовое равновесие в кристалле, испытывающем структурное превращение, определяется минимумом (минимумами) свободной энергии $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$, где T — температура, ΔU — изменение внутренней энергии кристалла при переходе, ΔS — изменение его энтропии. Пусть в кристалле имеются частицы (атомы) в трех состояниях с концентрациями (относительными объемными долями) соответственно φ_1 , φ_2 и φ_3 , где φ_3 — объемная доля частиц в основном состоянии. Число атомов в кристалле в процессе превращения не изменяется, поэтому

$$\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 = 1. \quad (1)$$

Для рассматриваемой системы частиц выражение для свободной энергии имеет вид

$$\Delta F = U_1\varphi_1 + U_2\varphi_2 + U_3\varphi_3 + U_{\text{int}}(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3) + kT[\varphi_1 \ln \varphi_1 + \varphi_2 \ln \varphi_2 + \varphi_3 \ln \varphi_3]. \quad (2)$$

Здесь $U_{1,2,3}$ — собственные энергии частиц в состояниях 1, 2 и 3, $U_{\text{int}}(\varphi)$ — энергия взаимодействия частиц в разных состояниях. Последнее слагаемое в правой части формулы (2) — изменение энтропии кристалла в результате смешения состояний частиц, k — постоянная Больцмана. Поскольку нас интересуют состояния частиц в зародышах новых фаз, когда размер зародышей превышает критический, энергией взаимодействия частиц в разных состояниях $U_{\text{int}}(\varphi)$, т.е. поверхностной энергией, будем в дальнейшем пренебрегать [3,4].

Согласно условию (1), независимыми являются две концентрации: φ_1 и φ_2 . Для определения их термодинамически равновесных значений имеются два условия

$$\frac{\partial \Delta F}{\partial \varphi_1} = 0, \quad \frac{\partial \Delta F}{\partial \varphi_2} = 0. \quad (3)$$

Подставляя в них потенциал (2) и учитывая уравнение баланса частиц (1), получаем для равновесных значений концентраций выражения

$$\varphi_1 = \varphi_3 \exp(-\Delta U_1/kT), \quad \varphi_2 = \varphi_3 \exp(-\Delta U_2/kT),$$

$$\varphi_3 = \frac{1}{1 + \exp(-\Delta U_1/kT) + \exp(-\Delta U_2/kT)}, \quad (4)$$

где $\Delta U_{1,2} = U_{1,2} - U_3$ — изменение энергии частиц при переходе из основного в новые структурные состояния. Поскольку переход в новое состояние происходит порциями объема ω (где ω — элементарный объем превращения), $\Delta U_{1,2} = \omega_{1,2} \Delta u_{1,2}$. Здесь Δu — изменение плотности внутренней энергии кристалла при структурном переходе,

$$\Delta u_{1,2} = q_{1,2} \frac{T - T_{c1,2}}{T_{c1,2}} - \xi_{ik}^{(1,2)} \tau_{ik} - \xi_0^{(1,2)} P, \quad (5)$$

q — теплота превращения, T_c — критическая (характеристическая) температура превращения, ξ_{ik} и ξ_0 — сдвиговые деформации и дилатация решетки при ее структурной перестройке, τ_{ik} — приложенное к кристаллу сдвиговое напряжение, P — всестороннее давление.

Пусть два варианта мартенсита отличаются друг от друга всеми своими параметрами (ω , q , T_c , ξ_{ik} , ξ_0), тогда, полагая для простоты, что тензоры сдвиговых деформаций и напряжений имеют лишь по одной ненулевой компоненте $\xi_{ik}^{(1,2)} \equiv \xi_{1,2}$, $\tau_{ik} \equiv \tau$, получаем, что в (4)

$$\frac{\Delta U_1}{kT} = B_1 \left(T/T_{c1} - 1 - m_1 \sigma / \tau_1 - P/P_1 \pm \frac{\tau_{f1}}{\tau_1} \right), \quad (6a)$$

$$\frac{\Delta U_2}{kT} = B_2 \left(T/T_{c2} - 1 - m_2 \sigma / \tau_2 - P/P_2 \pm \frac{\tau_{f2}}{\tau_2} \right), \quad (6b)$$

$$B_1 = \omega_1 q_1 / kT, \quad B_2 = \omega_2 q_2 / kT,$$

$$\tau_{1,2} = q_{1,2} / \xi_{1,2}, \quad P_{1,2} = q_{1,2} / \xi_0^{(1,2)}, \quad (6c)$$

m_1 и m_2 — ориентационные факторы габитусных плоскостей при структурной перестройке решетки относительно приложенного к кристаллу механического напряжения σ ; $\pm \tau_f$ — напряжение сухого трения при взаимодействии межфазных границ с дефектами в кристалле при прямом и обратном мартенситных переходах.

На рис. 1, *a* показаны температурные зависимости объемных долей мартенситов 1 и 2 согласно (4) и (6) в отсутствие напряжения ($\sigma = 0$) и всестороннего давления ($P = 0$) при следующих соотношениях параметров: $B_2 = 0.8B_1$, $B_1 = 100$, $T_{c2} = 1.25T_{c1}$, $\tau_{f1} = \tau_{f2} = 0$. Видно, что при указанных значениях параметров существует две температурные области гомогенизации мартенситного состояния кристалла: $T < 0.5T_{c1}$, где доминирует мартенсит 1, и $0.6T_{c1} < T < 1.3T_{c1}$, где доминирующим является мартенсит 2. В промежуточной области температур $0.5T_{c1} < T < 0.6T_{c1}$ имеется смешанное мартенситное состояние. Пунктирная кривая на рис. 1, *a* показывает общее количество мартенсита в кристалле.

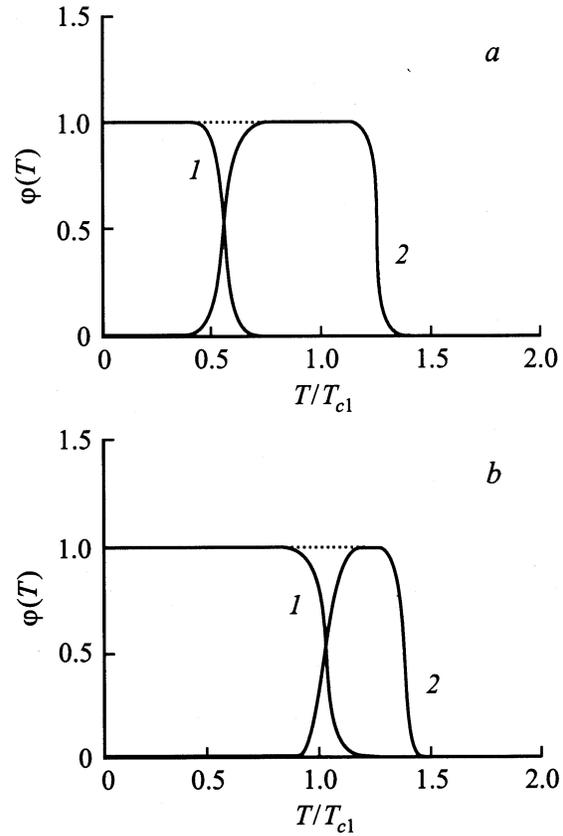


Рис. 1. Температурные зависимости объемных долей мартенсита 1 (1) и мартенсита 2 (2) согласно формулам (4) и (6) в отсутствие (а) и при действии (б) напряжения. Пунктир — суммарное количество мартенсита в кристалле.

Рассмотрим, как изменится мартенситное состояние кристалла, если к нему приложить механическое напряжение. На рис. 1, *b* показаны объемные доли мартенситов 1 и 2 согласно (4) и (6) при внешнем напряжении $\sigma = 0.5\tau_1$, $m_1 = 0.5$, $m_2\tau_1/\tau_2 = 0.2$, $P = 0$. Видно, что напряжение значительно сузило температурный интервал существования мартенсита 2 и расширило его для мартенсита 1. В результате произошла гомогенизация мартенсита в интервале температур $0.5T_{c1} < T < 0.6T_{c1}$, где в отсутствие напряжения наблюдалось смешанное состояние. Увеличение напряжения до $\sigma = \tau_1$ приводит к полному исчезновению мартенсита 2. Очевидно, что приложение к кристаллу всестороннего давления P при наличии ненулевых дилатаций решетки $\xi_0^{(1,2)}$ будет также оказывать влияние на соотношение объемных долей мартенситов в тех или иных температурных диапазонах.

Мартенситное превращение в кристалле сопровождается его макродеформацией (пластичностью превращения), зависящей от количества мартенсита в кристалле, величины спонтанных деформации ξ_{ik} и ориентационных факторов m . В рассмотренном выше примере деформация кристалла, связанная с возникновением в нем

вариантов 1 и 2 мартенсита, равна $\varepsilon(T, \sigma) = \varepsilon^{(1)}(T, \sigma) + \varepsilon^{(2)}(T, \sigma)$, где

$$\varepsilon^{(1)}(T, \sigma) = m_1 \xi_1 [\varphi_1(T, m_1 \sigma) - \varphi_1(T, -m_1 \sigma)], \quad (7a)$$

$$\varepsilon^{(2)}(T, \sigma) = m_2 \xi_2 [\varphi_2(T, m_2 \sigma) - \varphi_2(T, -m_2 \sigma)]. \quad (7b)$$

В отсутствие внешнего напряжения мартенситы 1 и 2 находятся в двойникованном состоянии. Варианты мартенсита в двойникованной паре отличаются друг от друга тем, что имеют противоположные по знаку ориентационные факторы (соответственно $\pm m_1$ и $\pm m_2$), поэтому $\varepsilon^{(1)}(T) = \varepsilon^{(2)}(T) = 0$, т.е. деформация кристалла отсутствует. Приложение напряжения приводит к частичному или полному раздвойникованию мартенситов и появлению отличной от нуля деформации кристалла.

На рис. 2, а приведены температурные зависимости $\varepsilon^{(1)}$ и $\varepsilon^{(2)}$ согласно соотношениям (7a) и (7b) при указанных выше параметрах, $\sigma = 0.5\tau_1$ и величине $\varepsilon_2 = m_2 \xi_2 = 0.5\varepsilon_1$, где $\varepsilon_1 = m_1 \xi_1$. Сплошная кривая показывает температурную зависимость полной деформации превращения ε . Видно, что она имеет двухступенчатый характер вследствие формирования при снижении температуры двух вариантов мартенсита. Такие ступенчатые

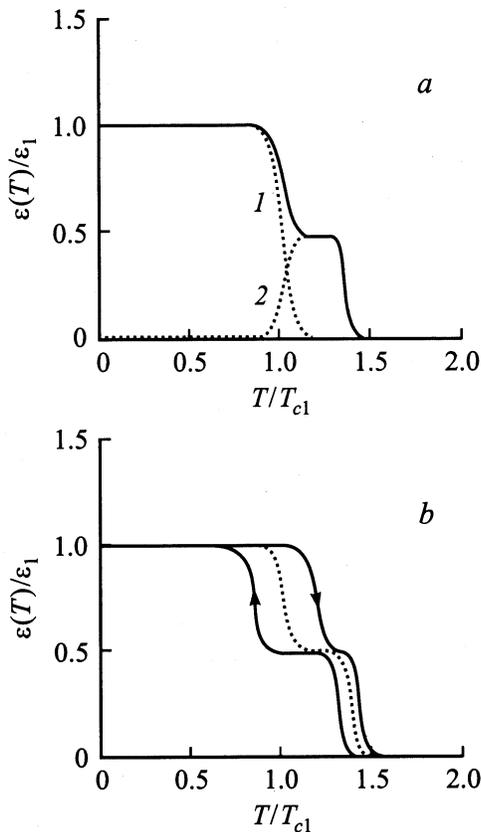


Рис. 2. Температурные зависимости деформаций превращения мартенсита 1 (1) и мартенсита 2 (2) (пунктир — суммарная деформация превращения) (а) и суммарных деформаций превращения при прямом и обратном мартенситных превращениях в отсутствие (пунктир) и при наличии гистерезиса превращения (b).

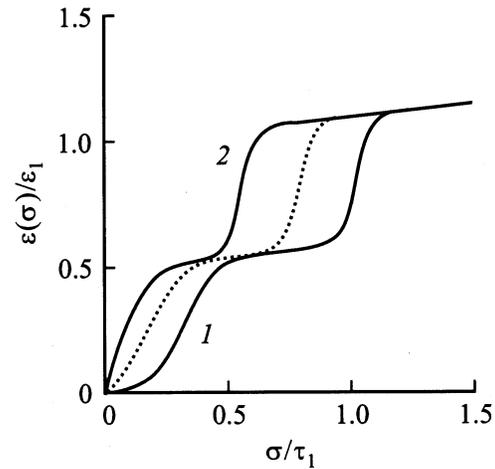


Рис. 3. Кривые сверхупругой деформации при наличии двух вариантов мартенсита в отсутствие (пунктир) и при наличии (1, 2) гистерезиса превращений. 1 — нагрузка, 2 — разгрузка.

кривые превращения наблюдаются, например, в кристаллах никелида титана TiNi [2]. Ступеньки связаны с образованием соответственно вариантов мартенсита R и B19. При обратном мартенситном переходе наблюдается гистерезис превращения вследствие существования напряжения сухого трения τ_f . Рис. 2, b демонстрирует кривые прямого и обратного мартенситных превращений при напряжениях трения $\tau_{f1}/\tau_1 = \pm 0.1$, $\tau_{f2}/\tau_2 = \pm 5 \cdot 10^{-2}$.

В результате существования двух вариантов мартенсита кривые сверхупругой деформации кристалла также приобретают ступенчатый характер [2]. На рис. 3 приведены эти кривые при нагрузке и разгрузке кристалла согласно (7) при температуре $T = 1.3T_{c1}$. Пунктиром обозначена сверхупругая деформация в отсутствие гистерезиса превращения.

2. Многовариантный мартенсит

Очевидным обобщением выражений (4) для случая, когда имеются не два, а N вариантов мартенсита, являются соотношения

$$\varphi_n = \varphi_N \exp(-\delta U_n/kT),$$

$$\varphi_N = \frac{1}{1 + \sum_{n=1}^N \exp(-\Delta N_n/kT)}, \quad (8a)$$

$$\varphi = \sum_{n=1}^N \varphi_n = \frac{\sum_{n=1}^N \exp(-\Delta U_n/kT)}{1 + \sum_{n=1}^N \exp(-\Delta U_n/kT)},$$

$$\Delta U_n = U_n - U_N. \quad (8b)$$

Для их иллюстрации рассмотрим известное структурное превращение — переход гранцентрированной кубической решетки в гексагональную плотноупакованную. При таком переходе теоретически могут существовать 24 варианта мартенсита. Варианты отличаются друг от друга ориентацией плоскостей габитуса (четыре октаэдрических плоскости) и направлением сдвигов (шесть направлений в каждой октаэдрической плоскости, включая сдвиги с противоположным знаком). Все параметры у них, кроме ориентационных факторов m , одинаковы, поэтому, учитывая обозначения (6) и формулы (8), имеет в этом случае, полагая $P = 0$,

$$\varphi_n(T, \sigma) = \frac{\exp[-B(T/T_c - 1 - m_n\sigma/\tau_1)]}{1 + \exp[-B(T/T_c - 1)] \sum_{n=1}^N \exp(m_n B\sigma/\tau_1)}, \quad (9a)$$

$$\varphi(T, \sigma) = \frac{\exp[-B(T/T_c - 1)] \sum_{n=1}^N \exp(m_n B\sigma/\tau_1)}{1 + \exp[-B(T/T_c - 1)] \sum_{n=1}^N \exp(m_n B\sigma/\tau_1)}. \quad (9b)$$

Из приведенных выражений видно, что в отсутствие напряжения σ объемные доли мартенситов φ_n одинаковы, а температурная зависимость суммы долей всех вариантов описывается формулой

$$\varphi(T) = \frac{N \exp[-B(T/T_c - 1)]}{1 + N \exp[-B(T/T_c - 1)]}. \quad (10)$$

При наличии внешнего напряжения объемная доля каждого мартенсита зависит от величины его ориентационного фактора m , т.е. от ориентации кристалла относительно действующего на него напряжения. Например, при одноосном растяжении или сжатии кристалла в направлении $[111]$ в октаэдрической плоскости (111) касательное напряжение равно нулю, а для остальных трех октаэдрических плоскостей ориентационные факторы отличны от нуля, причем в каждой из этих плоскостей имеется один вариант с максимальным ориентационным фактором $m = 0.416$. Согласно формулам (9), это означает, что приложение к кристаллу напряжения достаточной величины приведет к вымиранию всех вариантов, за исключением трех вариантов с максимальными ориентационными факторами. При других, не столь симметричных, направлениях нагружения кристалла шанс выжить будет иметь вариант с максимальным для данной схемы нагружения ориентационным фактором.

Таким образом, теория РМП позволяет количественно описать процесс гомогенизации мартенситного состояния кристалла под действием приложенного к нему механического напряжения во всем температурном интервале превращения.

Список литературы

- [1] T. Saburi, C.M. Waymen. *Acta Met.* **28**, 1, 1 (1980).
- [2] В.Н. Хачин, В.Г. Пушин, В.В. Кондратьев. *Никелид титана: структура и свойства*. Наука, М. (1992). 161 с.
- [3] Г.А. Малыгин. *ФТТ* **36**, 5, 1489 (1994).
- [4] Г.А. Малыгин. *УФН* **171**, 2, 187 (2001).